



TITLE:

# Aminocyclitolおよびその関連化合物の合成( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

黒川, 隆史

---

CITATION:

黒川, 隆史. Aminocyclitolおよびその関連化合物の合成. 京都大学, 1969, 農学博士

ISSUE DATE:

1969-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213115>

RIGHT:

氏 名	黒 川 隆 史
	くろ かわ たか し
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 97 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	<b>Aminocyclitol およびその関連化合物の合成</b>

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 島 稔 教 授 小 野 寺 幸 之 進 教 授 三 井 哲 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

Aminocyclitol は数多くの含糖抗生物質の構成成分であり、またそのN-メチル誘導体はコリンエステラーゼの阻害作用を示すことが知られている。本論文はこのような特異な生理活性をもつ aminocyclitol の合成化学的な研究結果を論述したものである。

#### (1) Aminocyclitol のN-メチル誘導体の合成

著者は benzeneglycol からエポキシドを合成し、これをメチルアミンおよびジメチルアミンと反応させて、N-methyl および N,N-dimethyl conduramine を合成した。そしてこれを水酸化してinosamine のN-メチル誘導体に導いた。また benzeneglycol から6種類の inosamine を合成し、これをギ酸とホルムアルデヒドで処理して、それぞれ相当する N,N-ジメチル誘導体を合成した。

#### (2) Streptamine の合成

Benzeneglycol から conduritol-F を合成し、その二臭化物をアジ化ナトリウムと反応させて2種類のジアジ化物を得、これを接触還元して2種類の inosadamine を合成した。そしてこのうちの一異性はストレプトマイシンを加水分解して得た streptamine と同一物質であることを証明した。

#### (3) Actinamine の合成

Benzeneglycol から合成した *rac*-inosamine-1 の1個のアキシャルの水酸基を立体特異的に酸化してケトンとし、これをオキシムとした後還元して *myo*-inosadamine-1,3 を合成した。そしてこれをカルボベンゾキシ誘導体とした後、水素化リチウムアルミニウムで還元して目的とする actinamine を合成し、actinospectacin から得た標品と同定した。

#### (4) Paromamine の合成

まず 2-deoxy-2-(2,4-dinitroanilino)-1,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose を合成し、これを塩化物とした後、N,N'-dicarbobenzoxo-4,5-O-isopropylidene-2-deoxystreptamine とジオキサノーベンゼン (1:4) 中で炭酸銀、過塩素酸銀の存在下で、縮合反応を行なった。そして得た

反応混合物を水酸化バリウムで処理した後アセチル化し、クロマトグラフ法で分離精製して paromanine のアセチル誘導体とそのジアステレオマーを単離し、その構造を確定した。

#### (5) Neamine の合成

著者は methyl N-acetyl- $\alpha$ -D-glucosaminide から 3,4-di-O-acetyl-2,6-dideoxy-2,6-di-(2,4-dinitroanilino)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl chloride を初めて合成し、paromamine の場合と同様な縮合反応を行なった。そして得られた少量の物質が neamine のアセチル誘導体と同一の NMR スペクトルを与えることを確認した。

### 論文審査の結果の要旨

Aminocyclitol はストレプトマイシンやカナマイシンなど数多くの含糖抗生物質の構成成分であり、またそのN-メチル誘体はコリンエステラーゼ阻害力をもつなど、生化学上大変興味ある物質群である。

したがって合成化学的な研究も活発に行なわれたが、立体異性体が非常に多く存在するため、これまでその研究はあまり進展していなかった。

著者は benzeneglycol から出発して数多くの aminocyclitol とそのN-メチルおよびN-ジメチル誘導体を合成し、そのすべての立体構造を確定した。とくにその中でも、ストレプトマイシンの構成成分である streptamine の簡便な合便法を発生したこと、またアクチノスペクタシンの構成成分 actinamine の合成に初めて成功したことなどは立派な業績である。

著者はさらにこれまで困難とされていた 2-deoxystreptamine と 2-amino-2-deoxy-glucose および 2,6-diamino-2,6-dideoxy-glucose を、それぞれ $\alpha$ 型に配糖体結合させることに成功し、paromamine とそのジアステレオマーおよび neamine を合成した。

このように本論文は有機化学とくに含糖抗生物質の合成化学的研究の進展に大きい貢献をしたものである。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。